Über Polystyrolgläser verschiedener Kettenlänge

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

genehmigt von der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Friedrich-Wilhelm-Universität zu Berlin

Von

Kurt Ueberreiter

aus Neiße in Schlesien

Tag der Promotion: 15. Oktober 1938

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Mai 1938

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Leipzig 1938

N 57

Gedruckt

mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Friedrich-Wilhelm-Universität zu Berlin

Referenten: Dozent Dr. E. Jenckel

Professor Dr. P. A. Thiessen

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderdruck aus „Zeitschrift für physikalische Chemie", Abteilung A

Band 182, Seite 361—383. 1938

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. in Leipzig

Als Beispiel eines thermoplastischen Kunststoffes wurden Polystyrole verschiedenster Kettenlänge hergestellt und in bezug auf die Änderung des Volumens und der Viscosität mit der Temperatur untersucht. Dabei ergab sich, daß alle Polystyrole als Gläser aufzufassen sind, wenn man das Glas als eine eingefrorene Flüssigkeit auffaßt. Dagegen ist weder die Sprödigkeit der niedermolekularen Gläser noch die Elastizität der hochmolekularen als Kennzeichen eines Glases zu betrachten. Über die Untersuchungsergebnisse im einzelnen berichtet die folgende Einleitung.

Bei der Polymerisation von Styrol entstehen Stoffe, die in ihrem Verhalten den Gläsern ähneln. Erweichen ohne Auftreten einer neuen Phase, die anomale Zunahme des Ausdehnungskoeffizienten im Einfriergebiet (Transformationsintervall) und das Fehlen von Kristallröntgeninterferenzen sind einige ihrer mit den Gläsern gemeinsamen Eigenschaften. TAMMANN[1]) bezeichnet das Polystyrol und ähnliche Hochpolymere als sogenannte abnorme Gläser, da die Temperatur des Knicks auf den Druck-Temperaturkurven nicht mit der beginnenden Sprödigkeit übereinstimmt. Weil die Abnormität durch den Polymerisationsgrad bedingt schien, wurden Polystyrole verschiedenster Kettenlänge auf ihr glasartiges Verhalten untersucht. Es ergab sich folgendes:

1. Alle Polystyrole, auch die höchstmolekularen, zeigen einen recht deutlichen Knick auf der Volumenkurve. Sie verhalten sich in dieser Hinsicht wie normale Gläser, z. B. Silicatgläser oder Kolophonium. Mit zunehmender Kettenlänge frieren sie bei höheren Temperaturen ein. Der Logarithmus des Fließvermögens beim Einfrierpunkt beträgt beim Niedermolekularen (Molekulargewicht 6100) $\log F = -3{\cdot}2$, was der Erfahrung an anderen Gläsern entspricht, steigt jedoch bis zum Molekulargewicht 40000 auf $\log F = -1{\cdot}5$ an, um dann konstant zu bleiben.

[1]) TAMMANN und PAPE, Z. anorg. allg. Chem. **200** (1931) 113.

2. Eine Mischung von zwei Polystyrolen verschiedener Kettenlänge friert in dem größeren Bereich von 40° ein, als jede der Komponenten mit einem Einfriergebiet von 15°. Das Fließvermögen der Mischung und sein Anstieg mit der Temperatur liegt in der Mitte zwischen dem der Komponenten.

3. Sehr kleine Moleküle, z. B. Paraffinölmoleküle, zwischen langkettigen setzen deren Einfriertemperatur herab. Die Differenz der Ausdehnungskoeffizienten ober- und unterhalb des Einfriergebietes wird mit steigendem Gehalt an kleinen Molekülen geringer. Die Kurven des Fließvermögens werden parallel zu tieferen Temperaturen verschoben.

4. Bei der elastischen Verformung ergeben sich Analogien zur Volumenänderung bei verschiedenen Temperaturen. Die elastische Dehnung nimmt mit der Temperatur nur wenig zu, während die Geschwindigkeit der elastischen Nachwirkung, ebenso wie das Fließvermögen, sehr stark, etwa exponentiell zunimmt.

Glas, eine eingefrorene Flüssigkeit.

Wird eine Schmelze abgekühlt, so wird sie immer zähflüssiger, um schließlich zu erstarren, ohne daß eine neue Phase dabei auftritt. Nimmt man den Gang des Volumens mit der Temperatur auf, so beobachtet man auf der Volumenkurve ein Übergangsgebiet, den Einfrierbereich, oberhalb und unterhalb dessen sich das Volumen linear, aber mit größerem bzw. kleinerem Ausdehnungskoeffizienten ändert. Die Volumenänderung eines Glases bei der Abkühlung setzt sich, wie am Selen und Kolophonium gezeigt werden konnte, aus zwei Anteilen zusammen, von denen der eine immer momentan verläuft, während der andere, die Volumennachwirkung, nur bei hohen Temperaturen schnell, bei tiefen aber immer langsamer verläuft. Unterhalb der Einfriertemperatur ist die Volumennachwirkung unmerklich langsam.

Nach Smekal[1]) ist wegen des nichtlinearen Charakters der Kohäsionskräfte eine Volumenverringerung mit geometrisch ähnlich bleibender Molekularanordnung nicht möglich. Man darf wohl annehmen, daß die momentane Volumenänderung einer geometrisch ähnlichen Molekularanordnung entspricht, die Moleküle oder Atome ändern also ihr Eigenvolumen, ohne ihre Lage gegeneinander zu ver-

[1]) A. Smekal, Erg. exakt. Naturwiss. **15** (1936) 174.

schieben. Dagegen wird die mit der Zeit ablaufende Volumennachwirkung durch die gegenseitige Verschiebung der Moleküle oder Atome in ihre Endlagen in geometrisch nicht mehr ähnlicher Anordnung zustande kommen.

Volumen und Fließvermögen verschiedener Polystyrole.

Bei Temperaturen zwischen 170° und 60° kann man die vollständige Polymerisation des Styrols nicht mehr abwarten. Man erhält daher durch Monomeres gequollene Präparate, welche nach einiger Zeit durch Verdampfung des Monomeren eintrocknen. Untersucht man diese gequollenen Polystyrole, so polymerisieren sie von etwa 130° an unter Volumenabnahme weiter, so daß genaue Messungen unmöglich sind. Aber auch die bei höheren Temperaturen durchpolymerisierten Proben enthalten verschiedene Kettenlängen nebeneinander[1]). Durch Umfällen lassen sich die niedermolekularen Anteile und das Monomere entfernen. Daher wurde zur Untersuchung der Abhängigkeit der Glaseigenschaften von der Kettenlänge einmal umgefälltes Material verwendet. Der Einfluß des Umfällens wurde gesondert untersucht. Schließlich wurde auch die Wirkung des Mischens zweier Polystyrole verschiedener Kettenlänge bestimmt.

A. Einfluß der Kettenlänge.

1. Volumen.

Will man die Einfriertemperatur verschiedener Stoffe vergleichen, so ist es nötig, stets mit der gleichen Geschwindigkeit einzufrieren oder aber überhaupt Geschwindigkeiten der Volumeneinstellung bei verschiedenen Temperaturen zu messen[2]). Der erstere Weg wurde als der weniger zeitraubende gewählt. Es wurden Abkühlungskurven aufgenommen, um von einem bei hoher Temperatur sich schnell einstellenden und damit definierten Volumen auszugehen. Die Substanz wurde jeweils um ungefähr 5° abgekühlt und die neue Temperatur 15 Minuten konstant gehalten.

Es könnte der Gedanke naheliegen, daß eine prinzipielle Änderung der glasartigen Eigenschaften zu beobachten wäre, wenn man von niedrigmolekularen zu bedeutend höhermolekularen Polystyrolen überginge. Es wurden daher Polystyrole verschiedener Kettenlänge vom Molekulargewicht 6000 bis 500000 untersucht, um so den all-

[1]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 27 bis 45. [2]) E. Jenckel, Z. Elektrochem. **43** (1937) 796 bis 806.

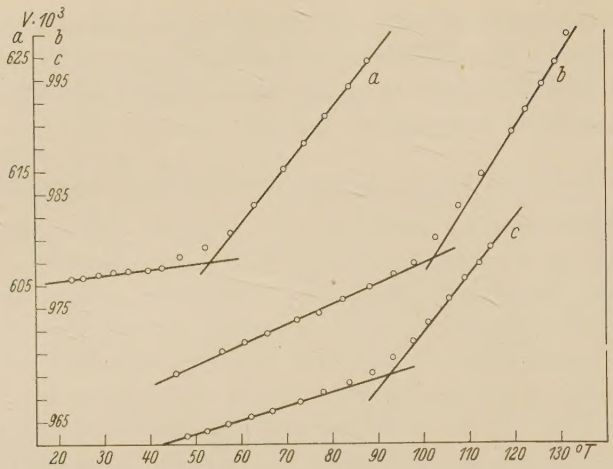


Fig. 1. Änderung des spezifischen Volumens des Polystyrols mit der Temperatur. *a* Mol.-Gew. 6100. *b* Mol.-Gew. 58700. *c* Mol.-Gew. 33000.

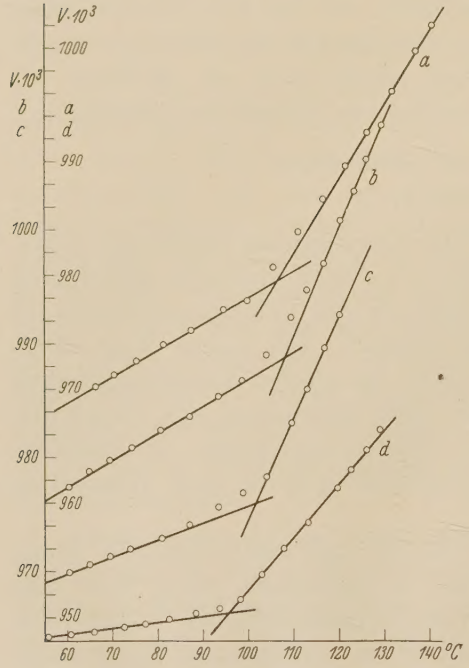


Fig. 2. Änderung des spezifischen Volumens des Polystyrols mit der Temperatur. *a* Mol.-Gew. 484000. *b* Mol.-Gew. 255000. *c* Mol.-Gew. 190000. *d* Mol.-Gew. 63000.

mählichen Übergang zu den höchstmolekularen Stoffen zu bekommen. In Fig. 1 und 2 sind die Volumenkurven einiger Polystyrole verschiedenen Molekulargewichtes eingezeichnet. Ein Vergleich der Volumenkurven zeigt, daß das Einfriergebiet bei sämtlichen Gliedern der Reihe gleich stark ausgeprägt ist, bei allen ist ein deutlicher Knick auf der Kurve vorhanden.

Jedoch verschiebt sich der Einfrierpunkt mit dem Molekulargewicht, wie folgende Zusammenstellung (Tabelle 1) zeigt: er steigt mit dem Molekulargewicht von 6000 bis etwa 100000 von 50° auf 95° an, um sich dann nur noch um etwa 5° bis zum Molekulargewicht 500000 zu erhöhen.

Tabelle 1. Einfriertemperatur und Fließvermögen einiger Polystyrole.

Mol.-Gewicht . . .	6099	33000	58700	63000	190000	255000	484000
Einfriertemperatur	53·5°	92·5°	103°	95·25°	102°	108·5°	105·75°
$\log F$	— 3·2	— 1·4	— 0·4	— 1·6	— 1·5		

Hoch- und niedermolekulare Polystyrole frieren also in der gleichen für die Gläser kennzeichnenden Weise ein. Bei Molekülen mit sehr großer Kettenlänge spielt ein kleiner Zuwachs an der Länge des Gesamtmoleküls keine große Rolle mehr.

2. Fließvermögen.

Die Messung des Fließvermögens stieß auf große Schwierigkeiten. Wohl war nach dem früher angegebenem Verfahren[1]) bei niedermolekularen Stoffen eine Messung möglich. Die mit zunehmender Kettenlänge außerordentlich stark anwachsenden elastischen Eigenschaften erschweren aber die Messung sehr. Besonders beim Übergang vom Polystyrol vom Molekulargewicht 63000 auf 190000 wächst die Elastizität so stark an, daß eine genaue Messung des Fließvermögens mit der verwendeten Apparatur vorerst nicht möglich war. Die bis zu diesem Molekulargewicht erhaltenen Ergebnisse sind in Fig. 3 zusammengestellt, und zwar ist der Logarithmus des Fließvermögens[2]) $\log F$ gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Bei allen Messungen wurde auf die Einstellung des Gleichgewichtswertes nach hinreichend langer Zeit geachtet; nur diese Werte sind in den Figuren eingezeichnet.

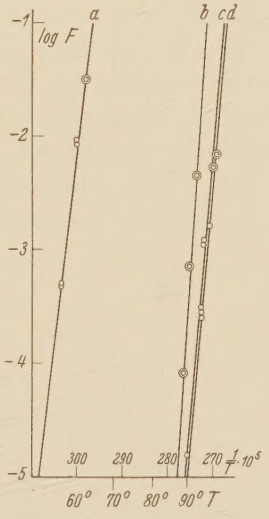


Fig. 3. Fließvermögen verschieden langer Polystyrole.
a 6099. *b* 33000. *c* 63000. *d* 58700.

Die Einfriertemperatur niedrigmolekularer Stoffe bei einer Erhitzungsgeschwindigkeit von 4 Grad/min liegt, wie ein größeres Erfahrungsmaterial gezeigt hat, bei einem Logarithmus des Fließvermögens von etwa $\log F = -2{\cdot}8$ entsprechend einer Viscosität von $3{\cdot}70 \cdot 10^{12}$ abs. Einheiten[3]). Bei einem nur wenig kleinerem Fließvermögen ($\log F = -3{\cdot}2$) — entsprechend der geringeren Abkühlungsgeschwindigkeit — friert auch das niedrigmolekulare Poly-

[1]) E. Jenckel, Z. Elektrochem. **43** (1937) 796 bis 806. [2]) Die Viscosität η in absoluten Einheiten beträgt $\eta = 1/F \cdot 0{\cdot}589 \cdot 10^{10}$. [3]) E. J. und A. Schwittmann, Glastechn. Ber. **16** (1938) 163.

styrol vom Molekulargewicht 6000 ein, dagegen frieren die hochmolekularen Polystyrole trotz einer gewissen Streuung in den Meßwerten bei $\log F = -1{\cdot}5$ ein, entsprechend der Viscosität $\eta = 1{\cdot}86 \cdot 10^{11}$ abs. Einheiten, wie obige Tabelle zeigt. Es scheint bislang kein Beispiel dieser Art beschrieben zu sein. Eine früher[1]) ausgesprochene Vermutung wird damit bestätigt.

B. Einfluß der Entfernung niedrigstmolekularer Anteile durch Umfällen.

Entfernt man durch Umfällen die niedrigmolekularen Anteile eines Polymerisates, so ändert sich das Molekulargewicht nach STAUDINGER nicht wesentlich, denn die Viscosität der Lösung wird durch die maximal enthaltenen, langen Moleküle bestimmt. Beim Umfällen gehen nun notwendig niedrigstmolekulare Anteile verlustig, dadurch daß sie in Lösung bleiben. Es war daher notwendig, einmal die Wirkung des Umfällens auf die Eigenschaften des festen Polystyrols genauer zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurden zwei Styrolpräparate bei 250° und 210° während 48 Stunden polymerisiert. Man erhält vollständig durchpolymerisierte, nicht gequollene Polystyrole, die daher nichtgefällt untersucht werden können.

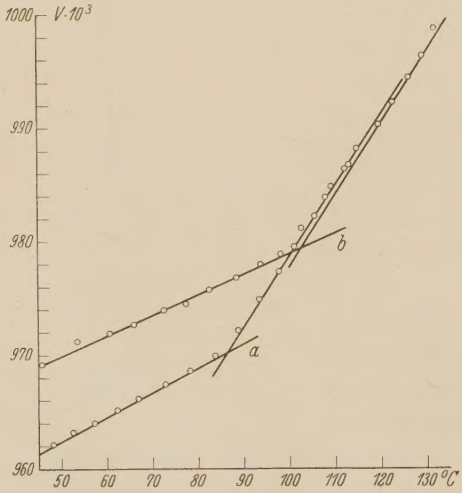


Fig. 4. Wirkung des Umfällens. Spezifisches Volumen.
a nichtgefällt 54500.
b umgefällt 58700.

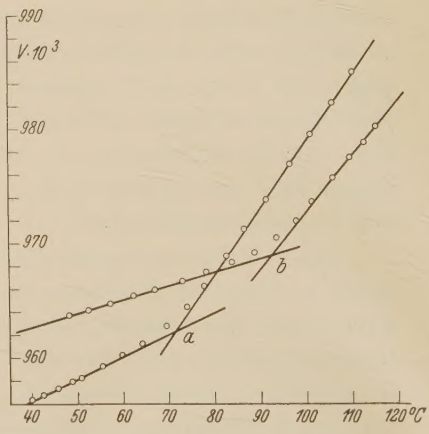


Fig. 5. Wirkung des Umfällens. Spezifisches Volumen.
a nichtgefällt 34600.
b umgefällt 33000.

[1]) E. JENCKEL, Z. Elektrochem. **43** (1937) 796 bis 806.

1. Volumen.

Fig. 4 und 5 zeigen die Volumenkurven der gefällten und nichtgefällten Polystyrole. Die Einfrierpunkte beider Präparate werden beträchtlich, um etwa 20°, zu höheren Temperaturen verschoben, um so erstaunlicher, da beiden Stoffen Monomeres fehlte. Im übrigen ist an den Kurven wenig geändert. Die niedrigstmolekularen Glieder, welche beim Umfällen verloren gingen, wirkten als sogenannte Weichmacher, d. h. sie gestatten eine leichtere Verschiebbarkeit der großen Moleküle, auf diese Weise den Einfrierpunkt herabsetzend.

2. Fließvermögen.

Den Vergleich des Fließvermögens am gefällten und nichtgefällten Material bringt Fig. 6. Der Gehalt an Niedermolekularen bewirkt eine Verschiebung der Kurven um etwa 20° zu tieferen Temperaturen. Vergleicht man das Fließvermögen entsprechender Präparate bei der Einfriertemperatur — auf Tabelle 2 verzeichnet —, so findet man folgendes: Polystyrole, die nicht umgefällt sind, d. h. noch ihre niedrigsten Kettenglieder enthalten, frieren erst bei einem um 2 Zehnerpotenzen kleinerem Fließvermögen ein als die durch Umfällen hergestellten.

Tabelle 2.

Fließvermögen bei der Einfriertemperatur.

Nicht gefällt	Umgefällt
Mol.-Gewicht = 34000	Mol.-Gewicht = 33000
$\log F$ . . . . . = — 3·3	$\log F$ . . . . . = — 3·3
Mol.-Gewicht = 54560	Mol.-Gewicht = 58700
$\log F$ . . . . . = — 2	$\log F$ . . . . . = — 0·4

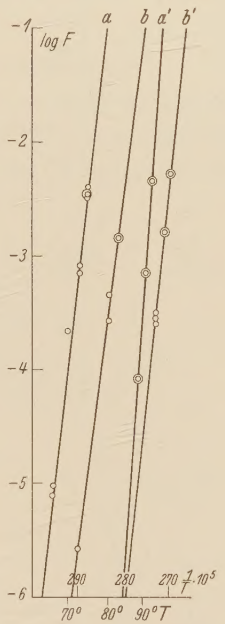


Fig. 6. Fließvermögen nicht- und umgefällter Polystyrole.
a nichtgefällt 34600.
a' umgefällt 33000.
b nichtgefällt 54500.
b' umgefällt 58700.

Der Zusatz von niedermolekularem Polystyrol äußert sich also nicht nur in einer Verschiebung der Kurven des Fließvermögens zu tieferen Temperaturen, auch das Einfrieren erfolgt bei einem kleineren Fließvermögen[1]).

[1]) Ganz ähnlich wirkt der Zusatz des niedermolekularen Paraffinöls, worüber S. 372 berichtet wird.

C. Mischung zweier Polystyrole vom Molekulargewicht 6100 und 58700.

Nachdem der Einfluß der Beimengung von Molekülen kleinerer Größenordnung erkannt war, schien es zweckmäßig, einmal Stoffe höheren Molekulargewichtes zuzusetzen. Es wurden zwei einmal um-

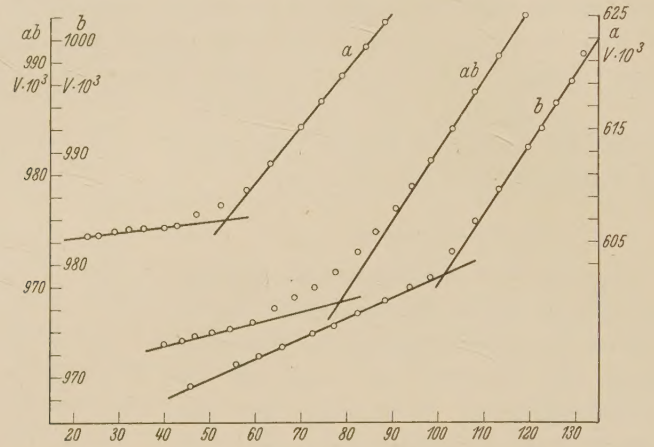


Fig. 7. Spezifisches Volumen zweier Polystyrole und ihrer Mischung. *a* Mol.-Gew. 6100. *b* Mol.-Gew. 58700. *ab* Mischung 1 : 1.

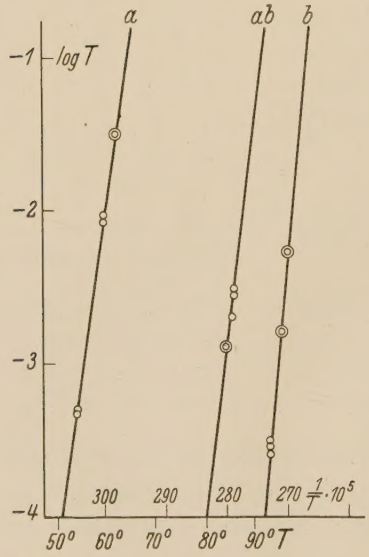


Fig. 8. Fließvermögen zweier Polystyrole und ihrer Mischung. *a* 6100. *b* 58700. *ab* Mischung 1:1.

gefällte Polystyrole vom Molekulargewicht 6100 und 58700[1]) im Verhältnis 1 : 1 als Pulver innig gemischt und dann unter Druck zu Fäden gepreßt.

Auf Fig. 7 sind die Volumenkurven der reinen Komponenten und ihrer Mischung aufgetragen. Das Einfriergebiet der Mischung erstreckt sich trotz gleicher Abkühlungszeiten über ein viel weiteres Temperaturintervall als bei den Komponenten. Offenbar beruht dieser Vorgang auf einer gewissen Überlagerung der Einfriererscheinungen. Durch Mischen vieler verschieden langer Polystyrole wird

[1]) Es gelang nicht, homogene Mischungen mit einem höhermolekularen Polystyrol herzustellen.

wahrscheinlich ein außerordentlich in die Länge gezogenes Einfriergebiet auftreten, so daß ein Knick auf der Volumenkurve nicht mehr beobachtet werden kann.

Fig. 8 zeigt die Kurve des Fließvermögens beim niedermolekularen Partner, die der Mischung und des Hochmolekularen. Die Kurve der Mischung zeigt sowohl im Fließvermögen als auch in seinem Anstieg mit der Temperatur ungefähr eine Mittelung aus den Werten der Komponenten.

D. Zusatz von Schwefel bei der Polymerisation.

In der Hoffnung, den Temperaturverlauf des Fließvermögens einmal von dem der bisher untersuchten Polystyrole grundlegend verschieden zu gestalten, wurde Schwefel bei der Polymerisation

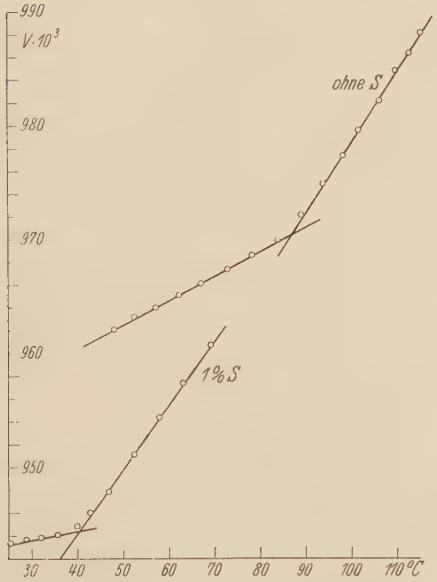


Fig. 9. Polystyrol mit 1% Schwefel. Spezifisches Volumen.

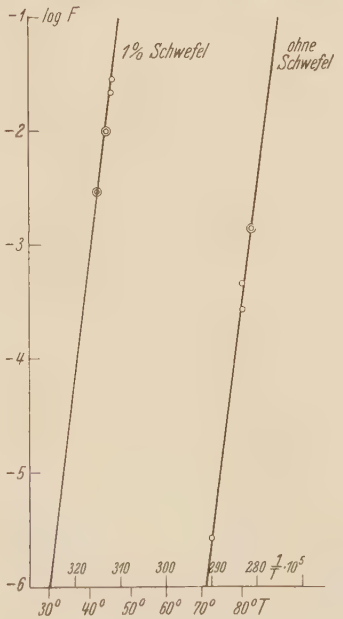


Fig. 10. Polystyrol mit 1% Schwefel. Fließvermögen.

zugesetzt, dessen Neigung zur Brückenbildung eine Wirkung in der geschilderten Weise versprach. Fig. 9 zeigt die in der üblichen Weise aufgenommenen Volumenkurven eines Polystyrols mit 1% Schwefel zusammen mit der Kurve der schwefelfreien bei gleicher Temperatur

von 210° angesetzten Vergleichsprobe. Man erkennt die starke Verschiebung des Einfrierpunktes um etwa 46°. Mißt man das Molekulargewicht des schwefelhaltigen Polystyrols nach STAUDINGER ungeachtet des Schwefelgehaltes, so ergibt sich ein Molekulargewicht von nur 13000 gegen 55000 bei der Vergleichsprobe. Der Schwefel hinderte also erstens die Ausbildung längerer Ketten, rein äußerlich an der außerordentlichen Sprödigkeit des Stoffes bei Zimmertemperatur erkennbar. Zweitens entstanden stark riechende, wahrscheinlich schwefelhaltige Verbindungen, die als Weichmacher wirkten. Die kürzeren Polystyrolketten und der Gehalt an Weichmachern erklären die starke Herabsetzung der Einfriertemperatur. Dasselbe Bild zeigt auch das Fließvermögen auf Fig. 10.

Proben mit 3% und höherem Schwefelgehalt polymerisierten trotz einwöchiger Dauer der Polymerisation nicht aus, es entstanden sehr stark riechende zähflüssige, dunkelbraune Stoffe.

Der Einfluß des Zusatzes von Paraffinöl[1]).

Aus den vorliegenden Ergebnissen ist ersichtlich, daß Polystyrol jeglicher Kettenlänge zu den normalen Gläsern gerechnet werden kann. Je nach der Kettenlänge oder dem Gehalt an kleinen Molekülen friert Polystyrol wie die übrigen Gläser bei höheren oder tieferen Temperaturen ein. Um die Verschiebung der Einfriertemperatur beim Gehalt an sehr kleinen Molekülen genauer zu untersuchen, wurde ein niedermolekularer Bestandteil — Paraffinöl — zugesetzt. Das Paraffinöl mischt sich in jeder Konzentration mit Styrol, ist chemisch nicht aktiv und in dem zur Anwendung kommenden Meßbereich flüssig, ohne flüchtig zu sein.

Alle Proben wurden bei gleicher Temperatur polymerisiert und zwar 3 Tage bei 205°, um vollständige Polymerisation zu erzielen, da ein Umfällen infolge des Paraffinölzusatzes nicht möglich war. Der Gehalt an Paraffinöl[2]) betrug 1, 3, 10, 20 und 50 Gew.-%. Sämtliche Proben mit Paraffinölzusatz unterschieden sich in ihrer Festigkeit und Elastizität bei Zimmertemperatur äußerlich nicht voneinander; sie mußten mit dem Meißel zerschlagen werden. Bis zu 10% Zusatz waren die Proben klar durchsichtig, bei 20 und 50% Öl trat eine milchige Trübung auf, die beim Erwärmen verschwand, um beim Erkalten wieder aufzutreten. Ein Präparat mit nur 1% Hartparaffingehalt war bei Zimmertemperatur ebenfalls trübe, zum Unterschied von

[1]) D.R.P. a. [2]) Ph.G.B. 2 $d = O \cdot 860/865$.

dem durchsichtigen Produkt mit gleichem Gehalt an Paraffinöl. Man könnte den Verdacht hegen, daß bei der geringer werdenden Konzentration an Styrol niedermolekulare Produkte entstanden seien. Dieser Verdacht ist jedoch nicht gerechtfertigt. Polystyrole bis zum Molekulargewicht 13000[1]) sind sehr spröde und leicht zu pulvern, ihre Fäden sind äußerst zerbrechlich, was für die Paraffinölproben offensichtlich nicht zutrifft. Molekulargewichtsbestimmungen in Lösung wurden wegen des Ölgehaltes nicht vorgenommen.

Das Material wurde wiederum in der Hitze zu Fäden gepreßt, was bis zu einem Gehalt von 20% Paraffinöl möglich war, und die Messungen des Volumens und Fließvermögens an diesen Fäden vorgenommen. Polystyrol mit 50% Öl läßt sich nicht mehr zu Fäden pressen; daher wurde das Fließvermögen überhaupt nicht und das Volumen an dem ungepreßten Stoff untersucht.

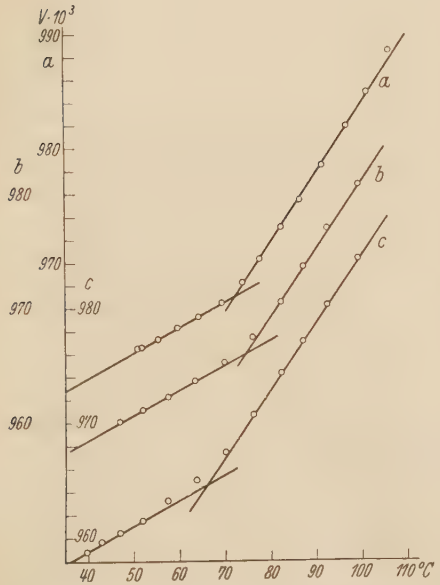


Fig. 11. Zusatz von Paraffinöl zu Polystyrol. Spezifisches Volumen. *a* 1% hart. *b* 1%. *c* 3% Paraffinöl.

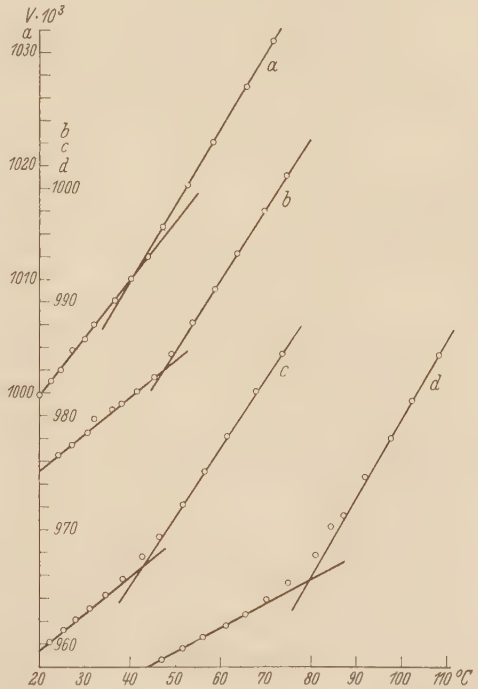


Fig. 12. Zusatz von Paraffinöl zu Polystyrol. Spezifisches Volumen. *a* 50%. *b* 20%. *c* 10%. *d* rein.

[1]) Erhalten durch Polymerisation mit Floridaerde.

1. Volumen.

Die Ergebnisse der volumetrischen Messungen zeigen die Fig. 11 und 12. Man beobachtet deutlich mit steigendem Paraffinölgehalt:

Fig. 13. Verschiebung der Einfriertemperatur mit steigendem Paraffinölgehalt.

1. eine Verschiebung des Einfrierpunktes zu niedrigeren Temperaturen (Fig. 13),

2. eine Abnahme der Differenz der Ausdehnungskoeffizienten α oberhalb und unterhalb der Einfriertemperatur; die Volumengeraden schneiden sich also unter einem immer spitzeren Winkel, oberhalb des Einfriergebietes bleiben sie jedoch parallel, wohl da α für Polystyrol (0·0007) und für Paraffinöl (0·00076) fast gleich ist. Im folgenden sind die additiv aus den reinen Komponenten berechneten spezifischen Volumina mit den tatsächlich gefundenen verglichen. Der Vergleich wird bei 80°, also mit den Gleichgewichtsvolumina durchgeführt. Bis zu einem Gehalt von 10% Paraffinöl stimmen die gemessenen und berechneten Werte sehr gut überein, wie Fig. 14 zeigt. Die Proben mit 20% und 50% Paraffinölgehalt haben dagegen ein wesentlich kleineres spezifisches Volumen als das berechnete, wofür jedoch einstweilen kein Grund angegeben sei.

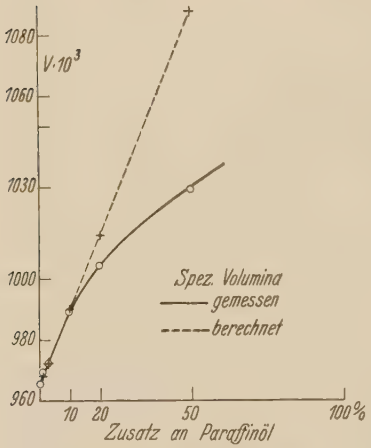


Fig. 14. Paraffinölzusatz und spezifisches Volumen.

2. Fließvermögen.

Bis zu einem Paraffingehalt von 20% wurden viscosimetrische Messungen vorgenommen. Man ersieht aus Fig. 15, daß mit steigendem Paraffinölgehalt die log F-Kurve zu tieferen Temperaturen fast parallel verschoben wird, das bedeutet einen gleichbleibenden Temperaturkoeffizienten. Das Fließvermögen bei der Einfriertemperatur sinkt schon bei geringem Zusatz von Paraffinöl sehr stark. Das weitere Absinken erfolgt weniger schnell, etwa auf den Wert des niedermolekularen Polystyrols

($M = 6100$). Auf die entsprechenden Beobachtungen beim Vergleich umgefällter und nichtgefällter Präparate sei hingewiesen (S. 367).

3. Hartparaffin.

Eine Probe wurde mit Hartparaffin angesetzt. Die Kurven des Volumens und Fließvermögens sind mit denjenigen der Probe des gleichen Gehaltes an Paraffinöl fast identisch (Fig. 11 und 15). Man sieht deutlich, daß die bedeutend erscheinende Erhöhung der Molekülgröße des Niedermolekularen relativ zu dem sehr hochmolekularen Polystyrol vollkommen verschwindet.

4. Deutung.

Einen Hinweis zur Deutung gibt folgende Beobachtung: Versucht man bei 80° das Polystyrol mit 50% Paraffinöl zu Fäden zu pressen, so fällt es schwammig zusammen und gibt das reine Paraffinöl ab, es besteht also offenbar aus zwei Phasen. Es sei gestattet, die Wirkung des niedermolekularen Paraffinöls auf das Einfrieren des Polystyrols an einem Modell klarzumachen:

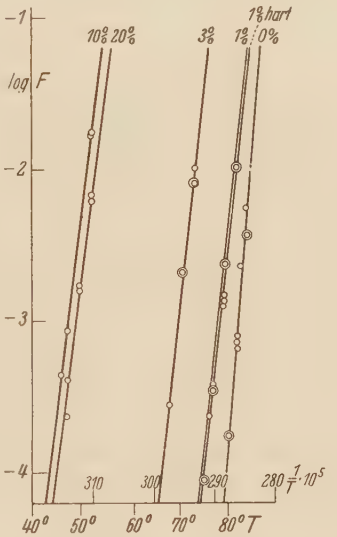


Fig. 15. Fließvermögen einiger Polystyrole mit Paraffinöl.

Ein Gemenge von langen Stäbchen stelle das Polystyrolglas dar. Mit sinkender Temperatur nähern sich die Stäbchen, das Volumen nimmt ab. Im Einfrierbereich beginnen sich die Stäbchen gegenseitig zu behindern, die Flüssigkeit friert ein. Gibt man kleine Kugeln, die das niedrigmolekulare Paraffinöl darstellen mögen, in steigender Menge hinzu, so wird bei ein und derselben Temperatur die Beweglichkeit des ganzen Systems erhöht oder umgekehrt ein vorgegebenes Fließvermögen erst bei tieferer Temperatur erreicht, entsprechend der beobachteten Parallelverschiebung der ($\log F, 1/T$)-Kurven. Außerdem wird die Beweglichkeit der Stäbchen gegeneinander gesteigert, so daß das Einfrieren jetzt nicht mehr bei einem sehr großen Fließvermögen, sondern erst bei einem kleineren Fließvermögen erfolgt. Das bewirkt bereits ein Zusatz von 5% an Kugeln. Beim Einfrieren behindern sich also nur die Stäbchen, während

die Kugeln gegeneinander beweglich bleiben. Daher wird mit abnehmender Menge an Stäbchen das Einfrieren äußerlich immer weniger erkennbar, d. h. die Volumenkurven schneiden sich immer flacher. Bei weiterer Abnahme der Stäbchenmenge wird die Festigkeit allmählich abnehmen und das Glas in eine Gallerte übergehen.

Elastizität.

I. Gesamtvorgang bei Verlängerung eines Fadens durch Belastung.

A. Bei Niedermolekularen bis zum Molekulargewicht 63000.

Bei den Messungen des Fließvermögens wurde darauf geachtet, einige Daten über die Elastizität zu gewinnen. Fig. 16 zeigt die Längenzunahme eines belasteten umgefällten Polystyrolfadens

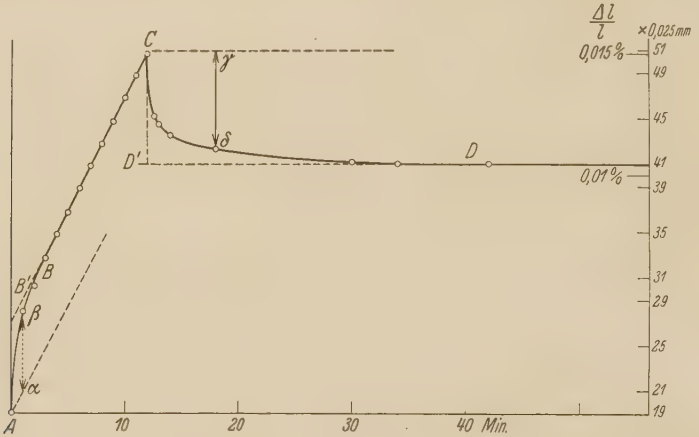


Fig. 16. Verlängerung eines Fadens vom Mol.-Gew. 60000 bei Belastung.

($M = 63000$) mit der Zeit. Die Kurve läßt sich in drei Teile zerlegen: 1. in die bei angelegter Spannung auftretende elastische Dehnung längs AB, die nach einiger Zeit ungefähr bei B in reines Fließen übergeht, 2. in eine Gerade BC, die das reine Fließen wiedergibt, 3. in die nach der Entlastung auftretende Rückfederung, die nach anfänglich schnellerem Verlauf langsam dem Endwert D zustrebt. Verlängern wir die Gerade CB über B hinaus und bezeichnen den Schnittpunkt mit der Ordinate mit B', so bedeutet AB' den rein elastischen Anteil der Verlängerung extrapoliert auf den Beginn des Fließens. Man erhält in entsprechender Weise den Betrag der Rückfederung CD'.

Berechnet man aus den Strecken AB' oder CD' den Elastizitätsmodul[1]), so nimmt, wie Tabelle 3 zeigt, E mit der Temperatur ab, d. h. die gleiche Last ruft bei hohen Temperaturen eine stärkere Verlängerung hervor. Mit den Betrachtungen von W. Kuhn[2]), der unter gewissen Voraussetzungen eine Zunahme des Elastizitätsmoduls mit der absoluten Temperatur erwartet, wie sie am Kautschuk beobachtet wird, ist dieses Ergebnis nicht zu vereinbaren. Gegenüber dem Fließvermögen, das für 10° Temperaturerhöhung um 4 Zehnerpotenzen zunimmt, ist die beobachtete Abnahme des Elastizitätsmoduls von 70 auf 30 kg/mm² immerhin recht gering.

Tabelle 3.

Elastizitätsmodul in kg/mm²	Temperatur in ° C
109 75	89·9
57·2 54·6	94·7
44·35 49·9	97·2

B. Bei Hochmolekularen mit dem Molekulargewicht 190000.

Fig. 17 zeigt die Längenänderung bei der Belastung eines Polystyrolfadens vom Molekulargewicht 190000 bei 116°. Die obere

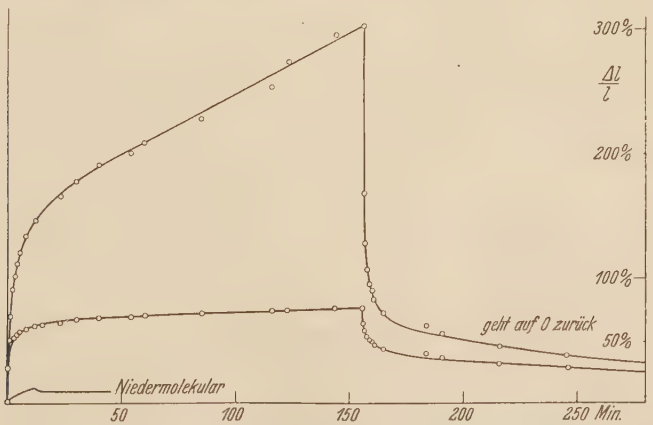


Fig. 17. Verlängerung eines Fadens vom Mol.-Gew. 190000 bei Belastung. $t = 116°$.

[1]) $\sigma = \gamma \cdot E$, E in kg/mm, σ = Spannung, γ = relative Verlängerung.

[2]) W. Kuhn, Kolloid-Z. **76** (1938) 258.

Kurve stellt die experimentell gefundene dar, die untere ist auf gleiche Spannung reduziert, da die Spannung wegen der starken Querschnittsabnahme in sehr hohem Maße anwächst. Beträgt doch die Dehnung beim vorhin untersuchten Niedermolekularen 0·015% einschließlich Fließen, oder 0·005% rein elastische Dehnung, gegen 300% rein elastische Verlängerung beim Hochmolekularen[1]). Das bedeutet eine Steigerung um das 60000fache. Auch beim Hochmolekularen zeigt sich eine anfänglich stärkere elastische Dehnung, die mit der Zeit einem Grenzwert zuzustreben scheint. Bei Entlastung nimmt die Dehnung zuerst rasch, später langsam ab, bis schließlich die ursprüngliche Länge wieder erreicht wird. Belastet man sehr lange, so wird bei Entlastung die ursprüngliche Länge nicht wieder völlig erreicht, d. h. der Stoff ist in merklichem Maße plastisch geflossen. Bei genügend hoher Temperatur, etwa 250°, wird das Fließen deutlich, z. B. läßt sich das hochmolekulare Polystyrol in beliebige Formen gießen, die es nach dem Erkalten beibehält. Es sei allerdings dahingestellt, ob es sich dabei nicht schon zu depolymerisieren beginnt.

II. Zeitliche Ausbildung der elastischen Verformung.

A. Bei Niedermolekularen bis zum Molekulargewicht 63000.

1. Bei Belastung.

Die beim Belasten des Fadens beobachteten Verlängerungen setzen sich aus elastischen und plastischen Verlängerungen zusammen. Die rein elastischen Verlängerungen entsprechen den Stücken $\alpha\beta$ bzw. $\gamma\delta$ in Fig. 16; diese elastischen Verlängerungen sind in Fig. 18 für einen Faden vom Molekulargewicht 60000 gegen die Zeit aufgetragen. Zwei Vorgänge sind dabei deutlich erkennbar:

α) die augenblicklich verlaufende Dehnung AX_1 oder AX_2, AX_3, deren Größe ebenso wie die Gesamtdehnung mit der Temperatur zunimmt, deren Modul also abnimmt.

β) Die in ihrer zeitlichen Ausbildung stark temperaturabhängigen Anteile X_1B_1 bzw. X_2B_2 und X_3B_3. Bei 89·9°, 94·7° und 97·1° erreichen diese Anteile ihren Endwert nach 63, bzw. 4, bzw. 1 Minute, also mit steigender Temperatur in viel kürzeren Zeiten. Die Geschwin-

[1]) In Handversuchen wurde mit einem Polystyrol $M = 484000$ sogar etwa 800% reversible Dehnung erreicht.

digkeit zur Erreichung des Endwertes steigt etwa exponentiell mit der Temperatur, ebenso wie die Geschwindigkeit der Volumeneinstellung[1]) und das Fließvermögen.

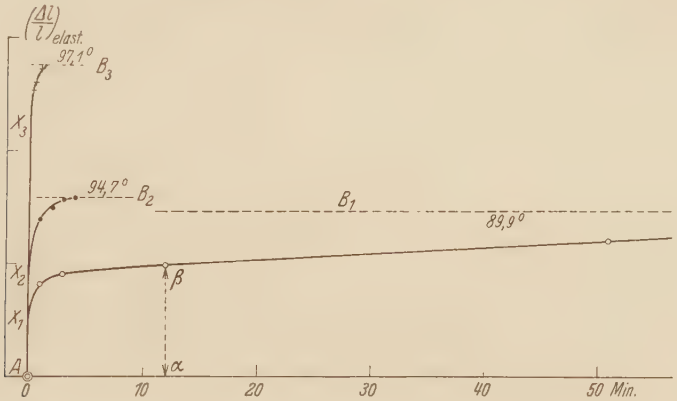


Fig. 18. Elastische Verlängerung eines Fadens vom Mol.-Gew. 60000 bei Belastung.

2. Bei Entlastung.

Die elastische Rückfederung des gleichen Fadens mit der Zeit zeigt Fig. 19. Wiederum ist die Unterteilung in zwei Vorgänge gut ausgeprägt:

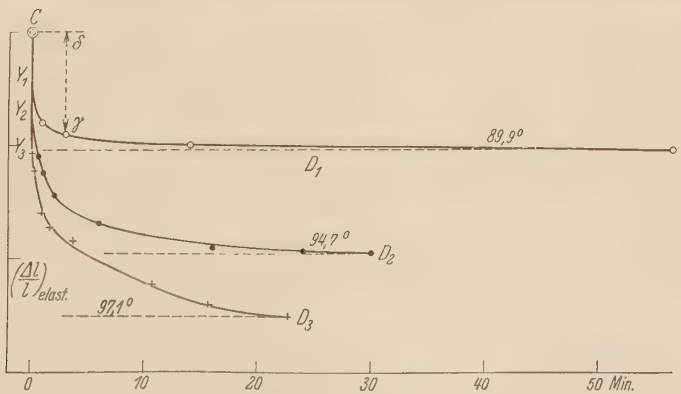


Fig. 19. Elastische Rückfederung eines Fadens vom Mol.-Gew. 60000 nach Entlastung.

α) die augenblickliche Rückfederung CY_1 oder CY_2, CY_3, deren Beträge mit der Temperatur zunehmen und innerhalb der Fehlergrenze den Beträgen AX entsprechen.

[1]) E. Jenckel, Z. Elektrochem. **43** (1937) 796 bis 806.

β) Die zeitlich stark temperaturbedingten Stücke YD_1 bzw. YD_2 und YD_3. Auch hier wird der Endwert bei sinkender Temperatur nach bedeutend längerer Zeit erreicht. Diese Zeiten sind mit den bei Belastung beobachteten nicht ohne weiteres zu vergleichen, da in jenem Falle die innere Spannung konstant ist, hier aber allmählich verschwindet.

B. Bei Hochmolekularen vom Molekulargewicht 190000.

Die elastische Verformung eines Polystyrolfadens vom Molekulargewicht 190000 ist in ihrer zeitlichen Ausbildung grundsätzlich ebenfalls in zwei Vorgänge unterteilbar. Der zeitlich temperaturabhängige Betrag der Dehnung hat sich aber ganz außerordentlich verstärkt; ihm gegenüber tritt die augenblickliche Dehnung so völlig zurück, daß ihr Betrag nicht genau getrennt werden kann. Um den Endwert dieser starken elastischen Dehnung zu erreichen, muß die Messung genügend hoch oberhalb der Einfriertemperatur, entsprechend größeren Beweglichkeiten der Moleküle, vorgenommen werden, da sonst die Zeitdauer der Versuche sehr groß wird. Auch hier nimmt mit sinkender Temperatur die Geschwindigkeit der elastischen Verformung und der Rückfederung ersichtlich ab.

C. Polystyrol mit Paraffinöl.

Bei Polystyrolen mit Paraffinöl ist die Ausbildung der elastischen Verformung in allen Einzelheiten gleich der oben geschilderten des reinen Polystyrols. Das Paraffinöl verschiebt nur die Kurven des Elastizitätsmoduls, ebenso wie das Einfrieren und die Kurve des Fließvermögens zu tieferen Temperaturen. Der Elastizi-

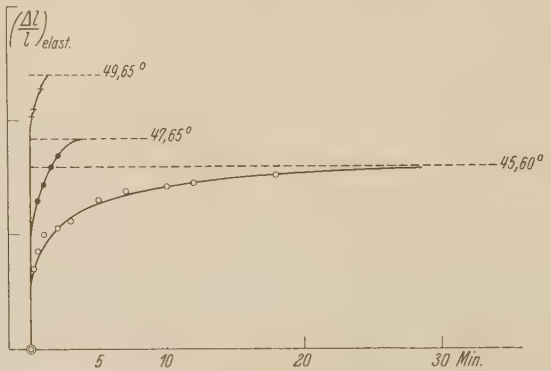


Fig. 20. Elastische Verlängerung eines Fadens mit 20% Paraffinöl.

tätsmodul ist also gleicher Größenordnung und nimmt mit steigender Temperatur ab. Auch die Geschwindigkeit der elastischen Nachwirkung nimmt mit steigender Temperatur zu. Die als Beispiel angeführte elastische Verlängerung eines Polystyrolfadens mit 20% Paraffinöl (Fig. 20) mit der Zeit entspricht durchaus der des reinen Polystyrols $M = 60000$ in Fig. 18. Die Messungen werden nur bis zu einem Gehalt von 20% Öl durchgeführt.

III. Analogie zur Volumenänderung.

Ändert man die Temperatur eines Glases, so beobachtet man eine momentane Volumenänderung, der sich eine zeitliche Änderung anschließt, die mit sinkender Temperatur immer langsamer verläuft. Setzt man den Vorgang der elastischen Verformung der Volumenänderung gleich, so entsprechen einander weitgehend einerseits die momentanen Änderungen und andererseits die zeitlichen Änderungen, deren Geschwindigkeit mit sinkender Temperatur stark abnimmt. Ebenso wie bei der Volumenänderung darf man wohl bei elastischer Verformung den momentanen Vorgang in einer Vergrößerung der Atom- oder Molekülabstände nur in der Zugrichtung (und entsprechend in einer Verkleinerung senkrecht zur Zugrichtung) erblicken, während der zeitliche Vorgang in einer Verschiebung der gegenseitigen Lage der Atome oder Moleküle, z. B. in einer Verdrehung bestehen könnte. In Wirklichkeit werden die beiden Vorgänge nicht ganz scharf getrennt sein, sondern ineinander übergehen, wie es dem beobachteten konstanten Übergang auf der Verformungskurve (und der Volumenkurve)[1]) entspricht.

Auch die Abnahme des Elastizitätsmoduls mit der Temperatur bzw. die Zunahme der Verformbarkeit findet ihr Gegenstück in der Volumenänderung. Die Verformung unter einer Zugspannung entspricht der Kompression unter allseitigem Druck. Die Kompressibilität ist aber bei höherer Temperatur etwas stärker als bei niederer, und ebenso verhält sich die elastische Verformung. Das gilt sowohl von der elastischen Verformung nach sehr langer, wie nach sehr kurzer Zeit.

Die Sprödigkeit der Polystyrole.

Mit wachsender Kettenlänge verschwindet allmählich die Sprödigkeit der gepreßten Polystyrolfäden bei Zimmertemperatur, wo-

[1]) E. Jenckel, Z. Elektrochem. **43** (1937) 796 bis 806.

bei auf den Einfluß der Verformung nicht eingegangen sei. Polystyrolfäden vom Molekulargewicht 6100 sind äußerst spröde und zerbrechlich, sie lassen sich nur mit einer Pinzette aufnehmen, deren Spitzen mit Watte umwickelt sind. Beim Molekulargewicht 30- bis 70000 ist die Sprödigkeit verschwunden. Es sind das Molekulargewichte, die in der Technik bei Polystyrolen infolge der günstigen Polymerisationsbedingungen vorwiegend hergestellt werden. Ihre Fäden können Schleifen bilden und auf Rollen gespult werden, man kann sie aber noch zerbrechen. Die Fäden vom Molekulargewicht 190000 und höher sind zähe. Ihre Fäden können ohne zu zerbrechen, über einer Schneide gebogen werden, bis die Schenkel sich berühren, sie lassen sich nur mit der Schere zerschneiden. Ihre Herstellung durch Pressen aus der Düse ist wegen der hohen Elastizität sehr schwierig. Die Fäden werden stark knotig und unregelmäßig, da sie ungleichmäßig aus der Düse gestoßen werden; ihre Oberfläche erscheint geriffelt. Die beim Abkühlen vieler Glasschmelzen sich bemerkbar machende Sprödigkeit ist also als ein besonderes Merkmal nur der niedermolekularen Gläser anzusehen. Hochmolekulare Gläser zeigen an Stelle der Sprödigkeit Elastizität.

Experimentelles.

Polymerisation von Styrol.

Das zur Polymerisation benutzte Monostyrol war frei von Divinylbenzol[1]). Es wurde im Stickstoffstrom im Vakuum destilliert und zur Polymerisation unter Stickstoff in Bombenröhren gefüllt, welche durch alkoholische Salzsäure gereinigt waren. Die Polymerisation wurde bei verschiedenen Temperaturen im Thermostaten durchgeführt, der die Temperatur auf $\pm 0{\cdot}5°$ konstant hielt. Das

Tabelle 4. Polymerisationsdauer.

Zeit	Temperatur
1 Tag	250°
2 Tage	210°
6 Tage	170°
10 Tage	130°
14 Tage	100°
4 Wochen	60°

[1]) Für die Überlassung danken wir der I. G. Farben A.-G. und Herrn Direktor Dr. Kränzlein.

Niedrigstmolekulare $M = 6100$ wurde durch Polymerisation mit Floridaerde hergestellt. Die Zeiten der Polymerisation sind in Tabelle 4 aufgetragen. Alle Präparate wurden in Methyläthylketon gelöst und die jeweils höchstmolekularen Anteile mit Alkohol wieder ausgefällt. Die Trocknung des Polystyrols erfolgte im Hochvakuum bei 60° bis zur Gewichtskonstanz.

Molekulargewicht.

Zwecks Charakterisierung der Präparate wurde ihr Molekulargewicht viscosimetrisch[1]) untersucht. Die Berechnung erfolgte nach der Formel

$$M = \frac{\eta_{sp}}{c_{gm} \cdot K_m}$$

unter Benutzung der K_m-Konstanten[2]) $0{\cdot}8 \cdot 10^{-4}$.

Herstellung der Fäden.

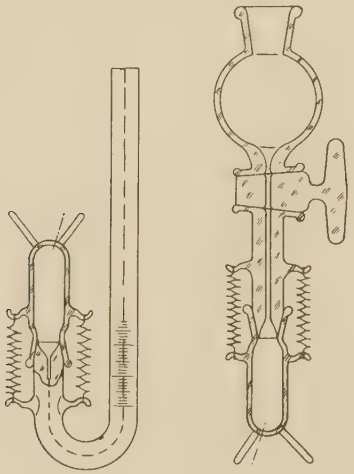
Die durch Umfällen erhaltenen pulvrigen oder zähen Polystyrole wurden durch eine elektrisch geheizte Presse zu Fäden gepreßt, da alle anderen Methoden zur Fädenherstellung versagten. Die Fäden wiesen keine Doppelbrechung auf. Die Preßdüse besaß eine Durchbohrung von 0·8 mm Durchmesser und 10 mm Länge. Kürzere Gänge führten zu keiner gleichmäßigen Formung des Fadens. Die einzelnen Präparate wurden bei verschiedenen Temperaturen gepreßt. An den die Düse verlassenden Faden wurden Gewichte gehängt, um ein Aufrollen des Fadens zu vermeiden. Sämtliche Messungen des Molekulargewichtes, Volumens und Fließvermögens wurden an gepreßten Fäden ausgeführt, um eventuelle Einflüsse des Pressens aus allen Messungen zu eliminieren.

Messung des Volumens im Dilatometer.

Zur Messung des Volumens wurde ein Mikrodilatometer benutzt. Fig. 21 zeigt seine Ausführung. Eine Kapillare von 0·2 mm Durchmesser wurde in Millimeter geteilt und mit Quecksilber ausgeeicht. Das Dilatometergefäß mit der zu untersuchenden Substanz wird durch das Füllgefäß hochevakuiert, dann mit Quecksilber gefüllt und nach Wägung mit einem Schliff auf die Kapillare aufgesetzt und durch starke Federn festgehalten. Um einen Einschluß von Luft

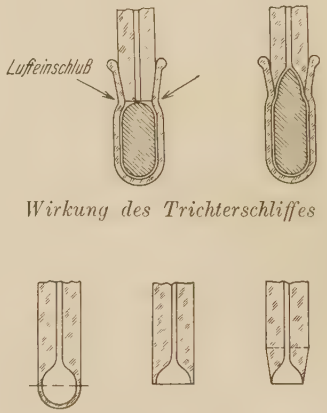
[1]) Unter Beachtung der Vorschriften von G. V. Schulz, Z. Elektrochem. **43** (1937) 479. [2]) Herrn Prof. Staudinger sind wir für die Mitteilung dieser Konstanten zu besonderem Dank verpflichtet.

infolge der konvexen Oberfläche des Quecksilbers am Schliffrand beim Aufsetzen des Gefäßes zu verhindern, wurde ein besonderer trichterförmiger Schliff des Kapillarendes in der abgebildeten Weise vorgenommen (Fig. 22). Die Kapillare wird zu einer Ellipse ausgeblasen und diese zur Hälfte abgeschliffen. Dadurch wird außerdem bei geringem Quecksilberstand für spätere Messungen bei höheren Temperaturen beim Anstieg des Quecksilbers ein Zurückbleiben von Luft verhindert. Die Gefäße fassen 0·2 bis 0·3 g Substanz, sie sind nach oben gebogen, um beim Flüssigwerden der Stoffe ein Verstopfen



Dilatometer *Einfüllgefäß*

Fig. 21.



Wirkung des Trichterschliffes

Herstellung des Trichterschliffes

Fig. 22.

der Kapillare zu verhindern. Jedes Gefäß mit Dilatometer wurde ohne Substanz mit Quecksilber gefüllt und sein Gang mit der Temperatur zwecks Gewinnung einer Eichkurve aufgenommen. Durch Differenzbildung mit den in substanzgefüllten Gefäßen erhaltenen Kurven konnte der Gang des spezifischen Volumens mit der Temperatur unter Berücksichtigung der bekannten Quecksilberausdehnung berechnet werden.

Die Messungen wurden in einem Thermostaten ausgeführt, die Badflüssigkeit war Paraffinöl. Durch Zuleiten von vorgekühltem Öl wurde die Temperatur bis zur gewünschten Höhe gesenkt, das überschüssige Öl dabei automatisch abgesaugt und im Kreislauf wieder der Vorkühlung zugeführt. Der abgebildete Thermoregler (Fig. 23)

mit Quecksilberfüllung und Platinkontakten hielt die Temperatur auf weniger als 0·005 konstant, die Genauigkeit läßt sich durch Variation der Quecksilbermenge beliebig ändern. Steht die im Schliff des Reglers angebrachte Öffnung mit der im Außenmantel angebrachten Ausbuchtung in Verbindung, so kann sich das Quecksilber des Reglers bei Abkühlung oder Erhitzung in dem Außenmantel ausgleichen. Soll die gewünschte erreichte Temperatur festgehalten werden, so wird durch Drehen des Hahnes der Außenmantel abgeschlossen, das gesamte Quecksilber kann sich nur noch in der Kapillare verändern, so die Kontakte schließend oder öffnend. Der Vorgang der Temperaturerniedrigung bis zum Konstantwerden nahm nur 1 bis 2 Minuten in Anspruch, wodurch der Abstand von 15 Minuten zwischen den einzelnen Messungen ermöglicht wurde.

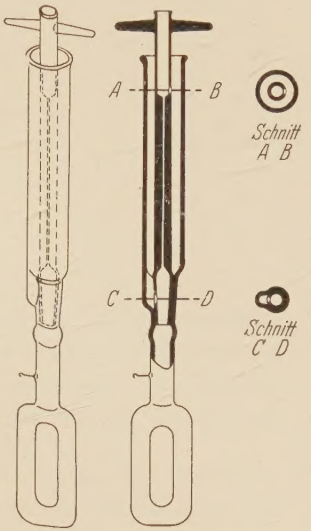


Fig. 23. Thermoregler.

Die Messungen des Fließvermögens wurden in dem früher[1]) beschriebenen Viscosimeter durchgeführt.

[1]) E. Jenckel, Z. Elektrochem. **43** (1937) 796.

Lebenslauf

Am 23. Februar 1912 wurde ich, Kurt Ueberreiter, in Neiße, als Sohn des Oberingenieurs Joseph Ueberreiter, geboren. In Breslau besuchte ich die Vorschule, die ich im Jahre 1921 verließ, um anschließend das Reform-Realgymnasium in Berlin-Tempelhof zu besuchen. Im Februar 1930 bestand ich das Abiturientenexamen.

Im Sommersemester 1930 ließ ich mich in Berlin in der Philosophischen Fakultät einschreiben. Nachdem ich zuerst Biologie studiert hatte, wandte ich mich später dem Chemiestudium zu. Am 30. Juni 1936 legte ich das Verbands-Hauptexamen ab.

Ich besuchte die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten: Bodenstein, Leuchs, Ohle, Schlenk, Thilo, Tiede, Wehnelt, Westphal, Kniep, Diels.

Allen meinen hochverehrten Lehrern bin ich zu stetem Dank verpflichtet, besonders aber Herrn Professor Dr. P. A. Thiessen und Herrn Dozent Dr. Jenckel für die Anregung zu dieser Arbeit und die dauernde tatkräftige Unterstützung.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig